

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLATED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS
- UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

08/903486

=> d his

(FILE 'USPAT' ENTERED AT 10:04:08 ON 25 JAN 1999)  
DEL HIS Y

FILE 'JPO' ENTERED AT 10:20:54 ON 25 JAN 1999  
L1 269291 S MEMORY  
L2 2 S L1 AND AMORPHOUS(W) SILICON(W) CARBIDE  
L3 0 S L2 AND A-SIC

=> d 12 cit 1-2

1. JP360242678A , Dec. 2, 1985, SEMICONDUCTOR MEMORY DEVICE;  
TAKESHITA, TETSUYOSHI, et al.,  
INT-CL: H01L29/78

2. JP360184681A , Sep. 20, 1985, AMORPHOUS SILICON CARBIDE  
FILM FOR COATING; YAMASHITA, TAKURO, et al.,  
INT-CL: C23C16/30  
ADDITIONAL-INT-CL: C01B31/36

=> d 12 cit ab 1-2

1. JP360242678A , Dec. 2, 1985, SEMICONDUCTOR MEMORY DEVICE;  
TAKESHITA, TETSUYOSHI, et al.,  
INT-CL: H01L29/78

JP360242678A

L2: 1 of 2

# ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an amorphous nonvolatile memory, which has excellent holding characteristics and reproducibility and a large area and large capacitance and cost thereof is low, by using an amorphous silicon carbide film in place of an amorphous silicon nitride film.

CONSTITUTION: An insulating substrate 11, a lower electrode 12, an N<SP>+</SP> type 13, which is hydrogenated previously by amorphous silicon and to which phosphorus is doped to a high degree, and an N type 14 to which phosphorus is doped similarly to a low degree are formed in the order. An silicon oxide film 15 in which amorphous silicon is oxidized through plasma anodizing, etc., a film 16, which consists of a hydrogenated amorphous silicon carbide film and contains carbon by 35 atoms or more, and an upper electrode 17 are shaped in the order. Accordingly, a device having performance, which has not exist as nonvolatile memories, such as, a holding time of ten years or more, a

日本国特許庁(JP) ① 許出願公開  
 ② 公開特許公報(A) 昭60-242678

③ Int. Cl.<sup>4</sup>  
 H 01 L 29/78

識別記号 庁内整理番号  
 7514-5F

④ 公開 昭和60年(1985)12月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑤ 発明の名称 半導体記憶装置

⑥ 特 願 昭59-98971

⑦ 出 願 昭59(1984)5月17日

⑧ 発 明 者 竹 下 哲 哉 大阪府大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内  
 ⑨ 発 明 者 栗 原 一 大阪府大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内  
 ⑩ 発 明 者 岡 秀 明 大阪府大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内  
 ⑪ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
 ⑫ 代 理 人 弁理士 最 上 務

明 細 書

1 発明の名称 半導体記憶装置

2 特許請求の範囲

(1) 絶縁基板上に設けた導電性電極に接して非晶質シリコン、微結晶シリコンもしくは多結晶シリコンを形成、さらにシリコン酸化膜を形成し、該酸化膜上に炭素含有率33原子パーセント以上の非晶質、微結晶もしくは多結晶シリコン炭化物を形成したことを特徴とする半導体記憶装置。

(2) 特許請求の範囲第1項記載の非晶質、微結晶もしくは多結晶シリコン炭化物にボロンやガリウムなど元素周期表Ⅲ族元素を0.1ppmから100ppm添加したことを特徴とする半導体記憶装置。

3 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は非晶質や微結晶もしくは多結晶のシリ

コン(以下、非晶質シリコンで代表する。)を用いた不揮発性メモリーに関する。

(従来技術)

不揮発性メモリーとして酸化膜と窒化膜を半導体基板上に形成した所謂MOS構造は高密度記録が可能であり、内容の書き換えが容易に出来る等のすぐれた利点を数多く持つている。そのために近年、数多くの研究がなされており固体映像・記憶デバイス(電子通信学会技術報告、ED82-138)やビデオディスク(IEEE Trans. on E. D., ED-28-854)などの応用が提案されている。しかし半導体基盤として結晶シリコンを用いる限り大面積化して大容量にすることは難しく、非常に高コストとなる。それで低コストで大面積化が可能な非晶質シリコンを基盤として用いることが提案されている(電子通信学会技術報告、ED-83-28)。金属-窒化膜-酸化膜-半導体基盤型(以下、MNOSと略す。)ダイオードにおいて窒化膜の特性はメモリー書き込み特性や保持性に大きな影響を与える。また基

既に非晶質シリコンなどを用いる限り高価でのプロセスを用いることは水素の脱炭などのため不適当であり、プラズマ分解法による 晶質シリコン窒化膜の堆積が用いられている。しかしプラズマ分解法によるシリコン窒化膜は堆積条件によつて大きく変化し、 $B_i/N_i$ 比が化学当量比と異なる。それゆえに結合が不完全になりやすく低抵抗の窒化膜となつてしまい、 $MNOS$ ダイオードとしての保持特性や再現性に対して大きな問題となる。該非晶質シリコン窒化膜を高抵抗にするにはプラズマ分解用高周波電力を大きくすることや堆積時の基板温度を高くすることが考えられるが前者は抵抗が大きくなり高コストとなり後者は基板である非晶質シリコンに影響を及ぼしメモリとして再現性が問題となる。

#### 〔目的〕

本発明はこれらの欠点を除去するもので、非晶質不揮発性メモリとして保持特性や再現性がすぐれていて、大面積で大容量かつ低コストを非晶質不揮発性メモリを提供することを目的とする。

いて堆積したもので、13から16は同一真空室内で真空を破ることなく堆積できる(以下、この構造によるものを $MNOS$ メモリと呼ぶ。)。ここで、本発明で用いた $a-SiO_2$ の堆積条件と従来より用いられている $a-Si_3N_4$ の一般的な堆積条件を比較する(表1に示す)。

	$a-SiO_2$	$a-Si_3N_4$
堆積温度	200~300℃	500~400℃
高周波電力	10~100W	100~1000W
堆積速度	100~3000Å/㎞	50~500Å/㎞

表1 堆積条件のちがい

表1より明らかなように一般的に $a-SiO_2$ 膜の方が堆積温度は低くてよく、かつ高周波電力は1ヶμ位少なくてすむ。しかも堆積速度は $a-SiO_2$ の方が速いため非常に低コストとなり、装置は小規模のもので十分である。また表1の条件で作製した膜の抵抗率に關しても $a-SiO_2$ は $a-Si_3N_4$ と同質以上の高抵抗となる。

さらに、電気的特性を第2図と第3図に示す。

#### 〔概要〕

すなわち、該非晶質シリコン窒化膜(以下、 $a-Si_3N_4$ と略す。)にかえて非晶質シリコン炭化膜(以下、 $a-SiO_2$ と略す。)を用いることで、すぐれた非晶質不揮発性メモリが提供できる。

#### 〔実施例〕

第1図は本発明の実施例の非晶質不揮発性メモリの断面図である。11はガラス、石英など絶縁基板、12はアルミニウム、モリブデン、クロム、ITOなど下部電極、13と14は非晶質シリコンで水素化されており、13はリン高ドーパの $n^+$ 型、14はリン低ドーパの $n$ 型で膜厚はそれぞれ100~2000Åと2000~20000Åである。15はプラズマ陽極酸化などにより非晶質シリコンを酸化したシリコン酸化膜で厚さ5~100Å、16は水素化非晶質シリコン炭化膜で炭素含有率35原子%以上のものであり厚さ300~3000Å、17は上部電極でアルミニウム、モリブデン、クロム、ITOなどである。13、14、16はいずれもプラズマ分解法を用

第2図は本発明による $a-SiO_2$ を用いた不揮発性メモリ( $MNOS$ メモリ)の容量対電圧曲線のシフト例であり、21は書き込み前の曲線であり、22は1.0μsec幅で高さ15Vのパルス書き込み後の曲線である。書き込み時間は1.0μsecで十分である。比較として $a-Si_3N_4$ を用いたメモリ( $MNOS$ メモリ)の容量対電圧曲線のシフト例を第4図に示す。41は書き込み前の曲線であり、42は1.0μsec幅で高さ15Vのパルス書き込み後の曲線である。従来の $a-Si_3N_4$ を用いたメモリでも書き込み時間1.0μsecまでは十分に回答できるが、書き込み的とのシフトの量を比べてみると明らかに本発明による $a-SiO_2$ を用いたメモリの方が大きく、本発明によるメモリはさらに高速での書き込みに対応出来る。不揮発性メモリに要求されている書き込み時間が短い(少なくとも1.0μsec以下)という条件に本発明による例は十分に満足しており、さらに短かい0.1~0.01μsecという書き込み時間にも十分に応じうるものである。

特開昭60-242678(3)

不揮発性メモリーとして、書き込み時間以上に重要な要求条件として保持時間の問題がある。保持時間は出来るだけ長い方がよく、数年以上であることが望ましい。第3図は本発明装置のフラットバンド電圧を経過時間に対して示したものである。書き込み条件は幅10μmで高さ15Vのパルスによつていて、その後の放電時間を傾斜に取っている。書き込み前のフラットバンド電圧は2V程度であるので第3図の51のグラフより保持時間(ここではフラットバンド電圧が上記の2Vとの差で初期電圧の1/2となる時間とする。)は10年(3600日位)以上となり、不揮発性メモリーとして十分に使用し得る。比較として従来のα-SiCを用いたSiO<sub>2</sub>膜メモリーでの保持時間の特性を第5図に示す。51が第5図と同様に書き込みパルスを15V、幅10μmとしたもので保持時間は100日以下となり用をなさず。書き込みパルスを15V、幅55μmとして第5図、52のように初期のフラットバンド電圧を本発明装置と同じく4V程度としても保持時間は

1000日(27年位)以下である。さらに本発明による記憶は消去に関しても非晶質SiO<sub>2</sub>型より短時間に問題なく消去可能である。

以上、本発明に用いた装置の電気的特性例は第1図で15のシリコン酸化膜の厚さ55Å、16の非晶質シリコン炭化膜は炭素含有量が75原子%で厚さ850Åである装置によつていて、膜厚や炭素含有量に関しては第1図を説明したときに用いた数値の範囲であるなら良好な特性を出し得るが電気的特性例は其中で比較的良質なものを示してある。また第1図で14の炭化膜にボロンやガリウムなど元素周期表Ⅲ族元素を0.1ppmから100ppm、特に7ppm程度添加することで保持時間は長くなり、結果的に短いパルスにて書き込んでも数年は保持出来る。第1図で14の炭化膜の炭素含有量は35原子パーセント以上、特に50原子パーセントから85原子パーセントで炭化膜製造条件を通ぶことで良好な結果が得られる。

*nonvolatile memory*

#### 【効果】

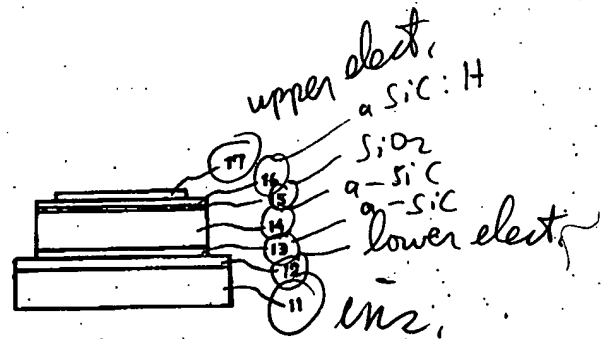
以上の実施例に示されるようにα-SiCを用いた非晶質シリコン不揮発性メモリーは保持時間10年以上、書き込み時間0.1μs以下であり、消去スピードも速く、しかも大面積、大容量かつ低コストと不揮発性メモリーとして過去にない性能を持つ装置である。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明のメモリー構造の断面図。第2図、第3図は本発明の非晶質メモリーでの電気的特性図。第4図、第5図は従来の非晶質メモリーでの電気的特性図である。

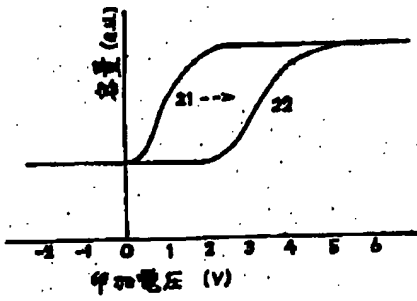
以 上

出願人 株式会社藤井精工  
代理人 弁理士 最上 啓

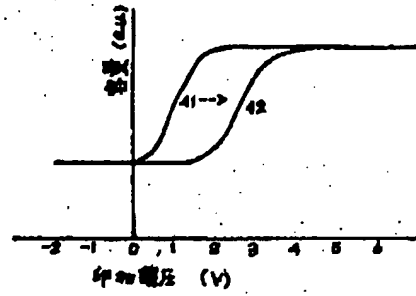


第1図

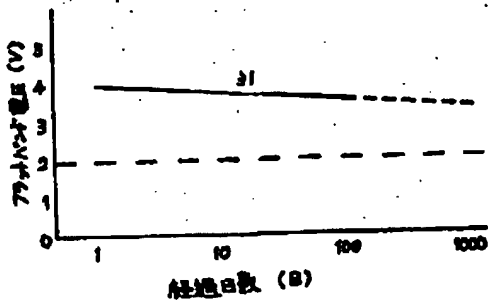
*≥35% carbon*



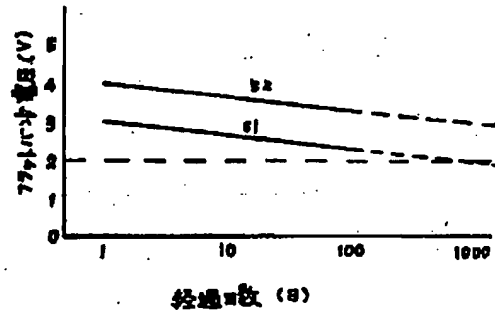
第 2 图



第 4 图



第 3 图



第 5 图